

ALIPHATIC POLYESTER

Publication number: JP8048757

Publication date: 1996-02-20

Inventor: ONO YUICHI; AKIYAMA MINORU

Applicant: ASAHI CHEMICAL IND

Classification:

- **international:** C08G63/16; C08G63/199; C08G63/00; (IPC1-7):
C08G63/16; C08G63/199

- **European:**

Application number: JP19940186952 19940809

Priority number(s): JP19940186952 19940809

Report a data error here

Abstract of JP8048757

PURPOSE: To obtain an aliph. polyester which is represented by a specific formula, has a specified number-average mol.wt., is easily moldable by itself as a thermoplastic resin, and gives a flexible, strong thin film. **CONSTITUTION:** The polyester is represented by the formula [wherein n is a degree of polymn. necessary for a number-average mol.wt. (M_n) of 15,000–1,000,000; and R<1> is 11-20C alkylene and R<2> is 22C or lower alkylene or R<1> is 2-10C alkylene and R<2> is 11-20C alkylene provided R<1> and R<2> may each contain one or more kinds of alicyclic groups] and has an Mn of 15,000-1,000,000. The polyester is made to have such a high mol.wt. as described above without being subjected to chain extension required conventionally. Being thermoplastic, the polyester can be melt molded into films, fibers, sheets, containers, etc., and, when dissolved in a solvent and cast, gives a thin film that is not brittle and strong enough.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-48757

(43)公開日 平成8年(1996)2月20日

(51)Int.Cl.⁶

C 08 G 63/16
63/199

識別記号

NMD
NNE

府内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平6-186952

(22)出願日 平成6年(1994)8月9日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 大野 裕一

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工
業株式会社内

(72)発明者 秋山 稔

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工
業株式会社内

(54)【発明の名称】 脂肪族ポリエステル

(57)【要約】

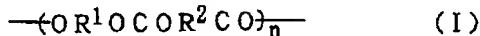
【構成】 一般式(I)-(OR¹OCOR²CO)_n。
-(R¹は炭素数11以上20以下のアルキレン基であ
り、R²は炭素数22以下のアルキレン基であるか、ま
たはR¹は炭素数2以上10以下のアルキレン基であ
り、R²は炭素数11以上22以下のアルキレン基であ
る。これらはそれぞれ2種以上を含む構造でも良い。)
で表される、数平均分子量Mnが15,000以上1,
000,000の脂肪族ポリエステル。

【効果】 そのもの単独で熱可塑性プラスチックとして
容易に成形加工でき、また、薄膜でも柔軟で強度のある
構造と分子量を有する脂肪族ポリエステルを提供でき
る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I)で表され、数平均分子量Mnが15,000以上1,000,000以下の脂肪族ポリエステル。

【化1】



(nは、数平均分子量Mnが15,000以上1,000,000以下となるのに必要な重合度を表す。R¹は炭素数11以上20以下のアルキレン基、R²は炭素数22以下のアルキレン基であるか、またはR¹は炭素数2以上10以下のアルキレン基、R²は炭素数11以上22以下のアルキレン基である。これらは脂環式構造を含んでも良いし、また、それぞれ2種以上を含んでも良い。)

【請求項2】 Mnが25,000以上1,000,000以下である請求項1の脂肪族ポリエステル。

【請求項3】 R¹, R²の炭素数の少なくとも一方が偶数である請求項1の脂肪族ポリエステル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、そのもの単独で熱可塑性プラスチックとして容易に成形加工できる脂肪族ポリエステルに関する。

【0002】

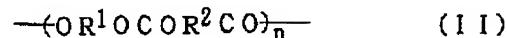
【従来の技術】 従来、通常熱可塑性ポリエステルでフィルム、繊維、シート、容器等に成形してもらっていることのできるのは、芳香族系のものがほとんどであった。その理由は、ジオールとジカルボン酸（またはそのエステルまたは酸無水物）を脂肪族とした場合、芳香族系で用いるような従来の製造条件（たとえば反応系の体積をV、その表面積をAとするときのA/V値）では、高温での反応が必要で、そのために熱分解しやすい脂肪族ポリエステルでは高分子量体を得ることができないからである。このような分子量の低い脂肪族ポリエステルを溶融成形でフィルム、繊維、シート、容器等に成形して実用化することは極めて困難である。そのため、特開平5-105736号公報などで提案しているようにジイソシアネートのような鎖延長剤を用いて高分子量化した脂肪族ポリエステルを溶融成形し、フィルム、繊維、シート、容器等のプラスチック成形品にすることが行われている。しかしながら、鎖延長剤を用いて高分子量化することはポリエステル製造工程を煩雑にするばかりでなく、成形加工時の条件によってはゲル化などの可能性があり、成形加工時の条件設定がむずかしいという問題があった。

【0003】 また、特開平5-310898号公報に酸成分とグリコール成分から製造される、数平均分子量Mnが70,000以下の下記一般式(I I)で表される脂肪族ポリエステルが知られているが、汎用成型機で成

形加工する場合に分子量低下を起こすため、分子量が不十分であった。また、このような構造の脂肪族ポリエステルはもろく、高分子量体でないと、溶媒に溶解してのキャスト成形や溶融により成形した場合、特に薄膜では強度が不足する問題があった。

【0004】

【化2】



10 【0005】 (R¹は炭素数2以上10以下のアルキレン基、R²は炭素数10以下のアルキレン基を表す。)

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、そのもの単独で熱可塑性プラスチックとして容易に成形加工でき、薄膜でも柔軟で強度のある構造と分子量を有する脂肪族ポリエステルを提供することを課題とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は鋭意検討の結果、本発明を完成した。すなわち、本発明は、以下のとおりである。

1. 一般式(I)で表され、数平均分子量Mnが15,000以上1,000,000以下の脂肪族ポリエステル。

【0008】

【化3】



30 【0009】 (nは、数平均分子量Mnが15,000以上1,000,000以下となるのに必要な重合度を表す。R¹は炭素数11以上20以下のアルキレン基、R²は炭素数22以下のアルキレン基であるか、またはR¹は炭素数2以上10以下のアルキレン基、R²は炭素数11以上22以下のアルキレン基である。これらは脂環式構造を含んでも良いし、また、それぞれ2種以上を含んでも良い。)

2. Mnが25,000以上1,000,000以下である上記1の脂肪族ポリエステル。

3. R¹, R²の炭素数の少なくとも一方が偶数である上記1の脂肪族ポリエステル。

40 【0010】 本発明で得られた脂肪族ポリエステルは、従来のように鎖延長することなくポリエステルそのものを高分子量化させたものであり、熱可塑性であり、ポリエステルそのものを溶融成形によって、フィルム、繊維、シート、容器等のプラスチックに成形加工が可能であり、溶媒に溶解してのキャスト成形や溶融により成形した場合、R¹が炭素数2以上10以下のアルキレン基であって、R²が炭素数10以下のアルキレン基である従来の脂肪族ポリエステルのようにもろくなく、特に薄膜でも十分な強度を有するものである。

50 【0011】 以下本発明をさらに詳細に説明する。本発

明の一般式(I)のnは、強度面からは大きいほど良いが成形時の粘度が高くなるので、一般式(I)で表される脂肪族ポリエステルは、数平均分子量M_nが15,000以上1,000,000以下となるのに必要な重合度が良く、25,000以上1,000,000以下となるのがより好ましく、70,000より大きく1,000,000以下となるのが特に好ましい。

【0012】また、重量平均分子量M_wと数平均分子量M_nの比M_w/M_nは1以上20以下が好ましい。R¹は炭素数11以上20以下のアルキレン基で、R²は炭素数22以下のアルキレン基であるか、またはR¹は炭素数2以上10以下のアルキレン基で、R²は炭素数11以上22以下のアルキレン基である。薄膜での柔軟性に優れることから、R¹が炭素数11以上20以下のアルキレン基でR²が炭素数22以下のアルキレン基であるのが好ましく、R¹が炭素数11以上20以下のアルキレン基でR²が炭素数11以上22以下のアルキレン基であるのが、特に好ましい。またR¹、R²の少なくとも一方が偶数であるときに、結晶性で融点が高く成形加工性が良いという傾向があるのでプラスチックとしてはより好ましく、R¹、R²がともに偶数であるときさらに好ましい。これらは脂環式構造を含んでも良いし、また、それぞれ2種以上を含んでも良い。

【0013】本発明の脂肪族ポリエステルの製造に用いる、ジオールとジカルボン酸（またはそのエステルまたは酸無水物）は、(1)ジオールが、水酸基を除いた残りが炭素数11以上20以下のアルキレン基であり、ジカルボン酸（またはそのエステルまたは酸無水物）が、カルボニル基を除いた残りが炭素数22以下のアルキレン基であるか、または(2)ジオールが、水酸基を除いた残りが炭素数2以上10以下のアルキレン基であり、ジカルボン酸（またはそのエステルまたは酸無水物）が、カルボニル基を除いた残りが炭素数11以上22以下のアルキレン基である（これらは脂環式構造を含んでも良い。また、それぞれ2種以上を用いても良い。）。

【0014】(1)ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,13-トリデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,16-ヘキサデカンジオール、1,18-オクタデカンジオール、1,20-エイコサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられ、(2)ジカルボン酸（またはそのエステルまたは酸無水物）としては、例えば、亜酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン2酸、ドデカン2酸、トリデカン2

酸、テトラデカン2酸、ペンタデカン2酸、ヘキサデカン2酸、オクタデカン2酸、エイコサン2酸、ヘネイコサン2酸、ドコサン2酸、テトラコサン2酸、コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、アゼライン酸ジメチル、セバシン酸ジエチル、ドデカン2酸ジメチル、テトラデカン2酸ジエチル、エイコサン2酸ジメチル、無水コハク酸、無水グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル等が挙げられる。

【0015】さらに、ジオールとジカルボン酸（またはそのエステルまたは酸無水物）の少なくとも一方のアルキレン基の炭素数が偶数の組み合わせの場合に、結晶性で融点が高く成形加工性が良いという傾向があるのでプラスチックとしてはより好ましく、ともに偶数の場合がさらに好ましい。炭素数が偶数のジオールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,16-ヘキサデカンジオール、1,18-オクタデカンジオール、1,20-エイコサンジオール等が挙げられる。炭素数が偶数のジカルボン酸（またはそのエステルまたは酸無水物）としては、亜酸、コハク酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸、ドデカン2酸、テトラデカン2酸、ヘキサデカン2酸、オクタデカン2酸、エイコサン2酸、ドコサン2酸、テトラコサン2酸、コハク酸ジメチル、セバシン酸ジエチル、ドデカン2酸ジメチル、エイコサン2酸ジメチル、無水コハク酸等が挙げられる。また、ジオール、ジカルボン酸（またはそのエステルまたは酸無水物）は、結晶性、融点、成形加工性をコントロールするのにそれぞれ2種以上を用いて反応させることも可能である。

【0016】本発明において、原料のジオールとジカルボン酸（またはそのエステルまたは酸無水物）で、どちらか一方が過剰となる仕込み比、好ましくは0.5以上2.0以下、より好ましくは0.8以上1.2以下、特に好ましくは0.9以上1.1以下の範囲にすることで、高分子量でかつ過剰に使用した成分の官能基を末端に有する脂肪族ポリエステルを製造することが出来る（仕込み比によっては両者を含む構造もできる）。

【0017】本発明の脂肪族ポリエステルを製造する方法としては、薄膜状にすることにより仕込量に対して蒸発表面積を大きくすることが重要であり、反応系の体積をV(c m³)、その表面積をA(c m²)とするとき、A/Vは少なくとも1以上で製造することが必要である。好ましくは4以上、さらに好ましくは6以上である。A/Vは大きいほど高分子量の脂肪族ポリエステルの製造には好ましいが、経済性の観点からは500以下、好ましくは50以下で製造する。製造中にA/Vが変化する場合は、最も分子量が高くなるとき、すなわち通常は重合終了時のA/Vが1以上になっていればよ

い。

【0018】また、製造時の圧力は低いほど脂肪族ポリエスチルの分子量は高くなるが、装置が大型化する必要があるなどの問題があるため、製造時の圧力は0.1m mHgより大きいことが好ましく、特に7000以上 の高分子量の脂肪族ポリエスチルを製造する場合の圧力は0.1mmHgより大きく1mmHg以下がより好ましい。圧力が製造中に変動する場合は最終到達圧力が上記範囲内に有ればよい。

【0019】製造温度は120℃以上350℃以下、好ましくは160℃以上300℃以下、さらに好ましくは160℃以上250℃以下で行う。反応装置は上記条件を実現できるものであれば制限されない。例えば、表面更新型二軸ニーダー、表面更新型薄膜リアクター、重合中間体を自由落下ゾーンを循環させる装置、回転式チューブオーブンなどが製造に好適である。回転式チューブオーブンは、1) 筒状の面ヒーターに沿って試料を薄膜状で回転させるようになっていて蒸発表面積を増大させることが出来、2) 加熱面と凝縮面との距離が十分に接近していて通常のフラスコ反応では留出しづらい成分の留出も容易に行われるため、試料の加熱面の表面積を大きくとることが出来、加熱面から飛び出す成分は凝縮することなく凝縮面に到達できる。その結果、エステル化では効率よく脱アルコール(脱水)反応を進めることができ、その後の脱グリコール反応もしくは脱ジエステル(または脱ジカルボン酸)反応においても効率よく反応を進めることができる。

【0020】上記装置にジオールとジカルボン酸(またはそのエステルまたは酸無水物)を仕込み、不活性ガス(N_2)流中でエステル化を行う。エステル化の温度は原料のジオール及びジカルボン酸(またはそのエステルまたは酸無水物)のうち低沸点物の沸点より低い温度にて行うのが好ましい。反応を続けてアルコールの留出(または脱水)が止まる様子を確認する。脱グリコール反応または脱ジエステル(または脱カルボン酸)反応では少量の触媒を必要とするため、一旦室温に戻し、触媒を添加する。しかし、このときの触媒は、原料のジオール、ジカルボン酸(またはそのエステルまたは酸無水物)の仕込み時に既に添加しておくことも可能である。用いることが出来る触媒としては、チタン、亜鉛、ゲルマニウム、鉄等の金属化合物(水和物等も含む。)であり、例えば、酢酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、オクタン酸亜鉛等の市販品を用いることができる。触媒の添加量としては、仕込みの全モノマー量に対して、0.0001mol%以上0.1mol%以下、好ましくは、0.0005mol%以上0.01mol%以下程度で良い。触媒を添加した後、エステル化されたプレポリマーの突沸が起きないように徐々に昇温し、また系内を減圧していく、所定の圧力、温度にする。

【0021】本発明の脂肪族ポリエスチルの数平均分子

10

量 M_n 、重量平均分子量 M_w はゲル滌過クロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算の値である。

【0022】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明する。分子量の測定には、GPCを用い、融点の測定にはDSCを用いた。

GPC:

使用機種·····東ソー製 GPC HCL-80
20型

溶媒·····CHCl₃ / MeOH = 98 / 2 (vol
比)

試料濃度·····1mg/ml

カラム温度·····40℃

分子量スタンダード・ポリスチレン

DSC:

使用機種·····パーキンエルマー製

測定条件·····10℃/min

【0023】

20 【実施例1】1,12-ドデカンジオール10.1gとコハク酸ジメチル8.0g、それに酢酸亜鉛(2水和物)0.030gをガラスチューブオーブンの反応容器[直径4.4mm、長さ96.4mm(内径1.3mm、長さ10mmのジョイント部で冷却部に連結されている)]に仕込み、窒素置換を行った。窒素気流下で反応容器を12rpmで回転させながら160℃に昇温し、4時間加熱した。引き続いて180℃に昇温し1.5時間、200℃に昇温し1.3時間、それぞれの温度で留出が止まるまでエステル化を行なった。その後、窒素気流中で200℃に昇温し、真空ポンプでゆっくり減圧し、0.42mmHgで脱グリコール反応を行なった。1.5時間後、さらに220℃に昇温し、4時間脱グリコール反応を続けた。最終到達圧力は0.40mmHgであった。終了後、室温まで放冷し、ゆっくり大気圧まで戻し、反応を終えた。反応容器中奥(長さ方向で奥側1/3)に生成するフィルム状のサンプルを取りだした。重合終了時は粘度上昇により反応容器壁にポリマーが付着しており、このときのA/Vを計算すると8.8であった。得られたポリエスチルについて、数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w 、融点 T_m の測定を行った。数平均分子量 $M_n = 54,000$ 、 $M_w/M_n = 2.5$ 、 $T_m = 73.9^\circ\text{C}$ であった。この脂肪族ポリエスチルをクロロホルムに溶解し25℃でキャスト製膜したところ、20μmの膜でも製膜可能であった。

【0024】

【実施例2】1,12-ドデカンジオールの代わりに1,4-ブタンジオール3.0g、コハク酸ジメチルの代わりにエイコサン2酸ジメチル11.1g、酢酸亜鉛(2水和物)の代わりにステアリン酸亜鉛0.052gを用いたほかは実施例1と同様にして脂肪族ポリエスチルを得

50

た。重合終了時は粘度上昇により反応容器壁にポリマーが付着しており、このときのA/Vを計算すると11.0であった。また、最終到達圧力は、0.30mmHgであった。この脂肪族ポリエステルについて、数平均分子量Mn、重量平均分子量Mwを測定したところ、数平均分子量Mn=12万、Mw/Mn=3.1であった。

【0025】

【実施例3】1,12-ドデカンジオール6.7gと、コハク酸ジメチルの代わりにエイコサン2酸ジメチル11.1g、酢酸亜鉛(2水和物)の代わりにステアリン酸亜鉛0.052gを用いたほかは実施例1と同様にして脂肪族ポリエステルを得た。重合終了時は粘度上昇により反応容器壁にポリマーが付着しており、このときのA/Vを計算すると8.5であった。また、最終到達圧力は、0.40mmHgであった。得られた脂肪族ポリエステルは、数平均分子量Mn=50、000、Mw/Mn=6.2であった。この脂肪族ポリエステルをプレス製膜した100μmのフィルムは90度に曲げても亀裂を生じなかった。

【0026】

【実施例4】1,12-ドデカンジオールの代わりにエチレングリコール1.8g、コハク酸ジメチルの代わりに1,14-テトラデカン酸ジエチル8.5g、それに酢酸亜鉛(2水和物)0.016gをガラスチューブオープンの反応容器〔内径6.6.4mm、長さ156.4mm(内径1.6.4mm長さ10mmのジョイント部で冷却部に連結されている)〕に仕込み、窒素置換を行った。以下実施例1と同様にして脂肪族ポリエステルを得た。重合終了時は粘度上昇により反応容器壁にポリマーが付着しており、このときのA/Vを計算すると38.5であった。また、最終到達圧力は、0.2mmHgであった。得られた脂肪族ポリエステルは、数平均分子量Mn=70万、Mw/Mn=5.7であった。

【0027】

【実施例5】コハク酸ジメチルの代わりに1,14-テトラデカン酸ジエチル10.0g、1,12-ドデカンジオール7.0g、酢酸亜鉛(2水和物)0.019gを用いたほかは実施例1と同様にして脂肪族ポリエステルを得た。重合終了時は粘度上昇により反応容器壁にポリマーが付着しており、このときのA/Vを計算すると8.9であった。また、最終到達圧力は、0.38mmHgであった。得られた脂肪族ポリエステルは、数平均分子量Mn=80,000、Mw/Mn=3.75であった。

【0028】

【実施例6】1,12-ドデカンジオールの代わりに1,16-ヘキサデカンジオール12.5g、コハク酸ジメチル6.8g、酢酸亜鉛(2水和物)0.027gを用いたほかは実施例1と同様にして脂肪族ポリエステルを得た。重合終了時は粘度上昇により反応容器壁にポリマーが付着しており、このときのA/Vを計算すると8.1であった。また、最終到達圧力は、0.43mmHgであった。得られた脂肪族ポリエステルは、数平均分子量Mn=45,000、Mw/Mn=6.7であった。

【0029】

【実施例7】1,12-ドデカンジオールの代わりに1,16-ヘキサデカンジオール10.5g、コハク酸ジメチルの代わりにエイコサン2酸ジメチル14.7g、酢酸亜鉛(2水和物)の代わりにステアリン酸亜鉛0.066gを用いたほかは実施例1と同様にして脂肪族ポリエステルを得た。重合終了時は粘度上昇により反応容器壁にポリマーが付着しており、このときのA/Vを計算すると5.8であった。また、最終到達圧力は、0.44mmHgであった。得られた脂肪族ポリエステルは、数平均分子量Mn=27,000、Mw/Mn=3.7であった。

【0030】

【比較例1】1,4-ブタンジオール14.0g、コハク酸ジメチル20.0g、それに酢酸亜鉛(2水和物)0.083gを用い、反応容器として攪拌機付き100mlセパラブルフラスコを用いたほかは実施例1と同様にして脂肪族ポリエステルを得た。重合終了時のA/Vを計算すると0.63であった。また、最終到達圧力は、0.08mmHgであった。生成した脂肪族ポリエステル全量をクロロホルムに溶解後メタノールに再沈殿精製した後、実施例1と同様にして測定したところ、数平均分子量Mn=52,000、Mw/Mn=6.3であった。この脂肪族ポリエステルをクロロホルムに溶解し、25℃でキャスト製膜したところ、20μmの膜では製膜中に亀裂が生成し、製膜できなかった。また、プレス製膜した100μmのフィルムは45度に曲げると亀裂を生じた。

【0031】

40 【発明の効果】そのもの単独で熱可塑性プラスチックとして容易に成形加工でき、また、薄膜でも柔軟で強度のある構造と分子量を有する脂肪族ポリエステルを提供する。